

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-004074

(43)Date of publication of application : 06.01.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/304  
B08B 3/08

(21)Application number : 09-059439

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 13.03.1997

(72)Inventor : HAYAMI YUKA  
SUZUKI YOSHINORI  
OKUI YOSHIKO

(30)Priority

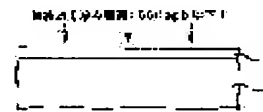
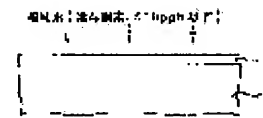
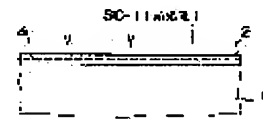
Priority number : 08 67804 Priority date : 25.03.1996 Priority country : JP

## (54) METHOD OF CLEANING SUBSTRATE OR FILM AND METHOD OF FABRICATING SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of cleaning a substrate or a film in which growth of an oxide film is suppressed by preparing a cleaning solution obtained by diluting a chemical for cleaning with pure water in which dissolved gas or dissolved oxygen is preliminary reduced and cleaning the substrate or the film on the substrate with the cleaning solution.

SOLUTION: A silicon wafer 1 having a natural oxide film 2 made of silicon dioxide on the surface is prepared. The natural oxide film 2 of the silicon wafer 1 is made to contain a metal impurity 3 such as aluminium, chrome, or the like and particles are allowed to join from the air. A mixture solution in which ammonia water, hydrogen peroxide, and pure water including oxygen are mixed is supplied to the silicon wafer 1. Subsequently, the natural oxide film 2 is cleaned with ultrapure water in which dissolved oxygen is reduced to thereby remove the metal impurity 3 attached on the natural oxide film 2. After that, the surface of the silicon wafer 1 is dried. Consequently, the growth of the natural oxide film 2 on the silicon wafer 1 can be suppressed.



\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A cleaning method of a substrate, wherein dissolved gas or dissolved oxygen prepares a washing solution which diluted drugs for washing with pure water reduced beforehand and washes a film on a substrate or a substrate with said washing solution, or a film.

[Claim 2]A cleaning method of the substrate according to claim 1 removing an oxide film on said substrate by said washing, or a film.

[Claim 3]A cleaning method of the substrate according to claim 1 removing metal on said substrate by said washing, or a film.

[Claim 4]A substrate pure method according to claim 1, wherein said washing solution has ordinary temperature or the degree of solution temperature beyond it including chloride of concentration beyond 0.1wt%.

[Claim 5]A cleaning method of the substrate according to claim 1, wherein said drugs for washing contain at least one of chloride, fluoric acid, ammonium, and ammonium fluorides, or a film.

[Claim 6]A cleaning method of the substrate according to claim 1 when it is the mixed liquor of chloride and fluoric acid, an oxide film is formed in the surface of said substrate and said washing lotion agent washes said substrate with said washing solution, wherein it removes this oxide film with said washing solution, or a film.

[Claim 7]A cleaning method of a substrate or a film characterized by comprising the following.

A process of washing a substrate or a film on it with the 1st washing solution with which dissolved oxygen or dissolved gas diluted fluoric acid with pure water reduced beforehand.

A process of washing said substrate or said film with the 2nd washing solution with which dissolved oxygen or dissolved gas diluted chloride with pure water reduced beforehand.

[Claim 8]A cleaning method of a substrate which \*\*\*\*\* preventing removing an oxide film on a substrate using the 1st washing solution that has ordinary temperature or the degree of solution temperature beyond it, and forming an oxide film on said substrate with the 2000th solution, or a film.

[Claim 9]A cleaning method of the substrate according to claim 7 or 8 characterized by said 2nd solution having ordinary temperature or the temperature beyond it including chloride of concentration beyond 0.1wt% at least, or a film.

[Claim 10]A cleaning method of the substrate according to claim 7 or 8, wherein the surface of said substrate is covered with an oxide film, or a film.

[Claim 11]A cleaning method of the substrate according to claim 10, wherein said oxide film is a chemicals oxide film formed with a mixed solution of ammonia, hydrogen peroxide solution, and pure water, or a film.

[Claim 12]A cleaning method of the substrate according to claim 10, wherein said oxide film is an oxide film which said substrate reacts to oxygen in the atmosphere, and is formed, or a film.

[Claim 13]A cleaning method of the substrate according to claim 1, 7, or 8, wherein the amount of dissolved enzymes of said pure water which reduced the amount of dissolved enzymes is 500 ppb or less, or a film.

[Claim 14]A cleaning method of the substrate according to claim 1, 7, or 8, wherein said

substrate or said film is placed into a closed system for washing of structure which discharges the atmosphere or oxygen compulsorily and is replaced with inactive gas or it intercepts the atmosphere or oxygen, or a film.

[Claim 15]A cleaning method of the substrate according to claim 1, 7, or 8, wherein said substrate is a semiconductor substrate in which a semiconductor device should be formed, or a glass substrate, or a film.

[Claim 16]A manufacturing method of a semiconductor device characterized by comprising the following.

A process of washing a substrate which becomes either claim 1 paragraph or – the 15th paragraph from a semiconductor with a substrate of a statement, or a membranous cleaning method.

A process of forming a film on said substrate.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the method of washing the surface of a substrate or a film using a drug solution, and the manufacturing method of the semiconductor device which applies the cleaning method in more detail about the cleaning method of a substrate or a film, and the manufacturing method of a semiconductor device.

[0002]

[Description of the Prior Art]Semiconductor wafers, such as silicon, germanium, and a compound semiconductor, are used as a substrate of a semiconductor device. To make a semiconductor device to a semiconductor wafer, it is necessary to remove various pollutants which adhered on the surface of the semiconductor wafer as the pretreatment. The pollutant of resist used for the photoresist lithography at the time of semiconductor device formation or the pollutant out of the air, It may be incorporated into a semiconductor substrate, semiconductor membrane, or an insulator layer, and it is necessary to remove such a pollutant for equalization of an element characteristic, or improvement in the yield.

[0003]As a pollutant, there are a particle-like thing, a metallic element, and an organic matter, for example, and a natural oxidation film is also contained depending on the case. In order to remove such a pollutant, a semiconductor wafer is immersed into a drug solution like the fluoric acid diluted with pure water, and the semiconductor wafer is washed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, even if it removes the natural oxidation film formed in the surface of semiconductor membrane or a semiconductor substrate by drugs, there is a possibility that a natural oxidation film may be again formed in the semiconductor membrane surface or a semiconductor substrate surface of the washing process performed after that or the following drugs down stream processing. By using many kinds of high-concentration drugs at an elevated temperature, great exhaust air cost is added up and it has become a cause which also causes environmental pollution further. For example, although the mixed liquor which mixed chloride, hydrogen peroxide solution, and pure water is heated and used for the temperature of 60 \*\* - 80 \*\* for the surface washing of a semiconductor substrate, the vaporized chloride becomes a factor which pollutes the atmosphere.

[0005]The purpose of this invention is to provide the cleaning method of the substrate which performs a chemical treatment, or a film, and the manufacturing method of a semiconductor device, controlling growth of an oxide film and controlling evaporation of drugs moreover.

[0006]

[Means for Solving the Problem]

(1) Dissolved gas or dissolved oxygen prepares a washing solution which diluted drugs for washing with pure water reduced beforehand, and solves the above-mentioned technical problem with a cleaning method of a substrate washing the substrate 1 with said washing solution, or a film so that it may illustrate to drawing 1, drawing 6, or drawing 9.

[0007]In a cleaning method of the substrate or a film, said washing removes the oxide film 2 on said substrate 1, or said washing removes metal on said substrate. In a cleaning method of the

substrate or a film, said washing solution has ordinary temperature or the degree of solution temperature beyond it including chloride of concentration beyond 0.1wt%.

[0008]In a cleaning method of the semiconductor substrate or a film, said drugs for washing contain at least one of chloride, fluoric acid, ammonium, and ammonium fluorides. In a cleaning method of the semiconductor substrate or a film, the surface of said semiconductor substrate is not covered with a chemicals oxide film.

[0009]In a cleaning method of the substrate or a film, when said washing lotion agent is the mixed liquor of chloride and fluoric acid, an oxide film is formed in the surface of said substrate and said washing solution washes said substrate, said washing solution removes this oxide film.

(2) A process of washing the substrate 1 or the film 2 of the surface with the 1st washing solution with which dissolved oxygen or dissolved gas diluted fluoric acid with pure water reduced beforehand so that the above-mentioned technical problem might be illustrated to drawing 6, Dissolved oxygen or dissolved gas is solved with a cleaning method of a substrate having the process of washing said substrate 1 or said film 2 with the 2nd washing solution that diluted chloride with pure water reduced beforehand, or a film.

[0010]In a cleaning method of the substrate or a film, said 2nd solution has ordinary temperature or the temperature beyond it including chloride of concentration beyond 0.1wt%.

(3) Remove the oxide film 2 on the substrate 1 using the 1st washing solution that has ordinary temperature or the degree of solution temperature beyond it, and solve with a cleaning method of a substrate which \*\*\*\*\* preventing forming an oxide film on said substrate 1 with the 2nd washing solution, or a film.

[0011]In a cleaning method of the substrate or a film, said 2nd solution has ordinary temperature or the temperature beyond it including chloride of concentration beyond 0.1wt%. In the above-mentioned substrate of (1), (2), or (3), or a membranous cleaning method, the surface of said substrate is covered with an oxide film. This oxide film is characterized by being the chemicals oxide film formed with a mixed solution of ammonia, hydrogen peroxide solution, and pure water. Said oxide film is characterized by being an oxide film which said semiconductor substrate reacts to oxygen in the atmosphere, and is formed.

[0012]In the above-mentioned substrate of (1), (2), or (3), or a membranous cleaning method, it is characterized by the amount of dissolved enzymes of said pure water which reduced the amount of dissolved enzymes being 500 ppb or less. In the above-mentioned substrate of (1), (2), or (3), or a membranous cleaning method, or said substrate intercepts the atmosphere or oxygen, it is placed into a closed system for washing of structure which discharges the atmosphere or oxygen compulsorily and is replaced with inactive gas.

[0013]In the above-mentioned substrate of (1), (2), or (3), or a membranous cleaning method, said substrate is characterized by being a semiconductor substrate in which a semiconductor device is formed, or a glass substrate.

(4) Solve with a manufacturing method of a semiconductor device having a process of washing a substrate which consists of semiconductors with a cleaning method of the above-mentioned substrate or a film, and the process of forming a film on said substrate so that it may illustrate to drawing 4.

[0014]Next, an operation of this invention is explained. He is trying for a washing solution which consists of non-oxidizing drugs diluted with pure water which reduced dissolved gas or dissolved oxygen, for example, chloride, and fluoric acid to wash the surface of a substrate according to this invention. When this removed a metal impurity adsorbed on the surface of a substrate, it was confirmed by experiment that reoxidation is not only prevented, but a metal impurity is removed by low-temperature washing by which evaporation of drugs is suppressed. That evaporation of drugs is controlled leads to lessening air pollution by drugs.

[0015]For example, when chloride diluted with pure water in which dissolved oxygen concentration was reduced was used, a metal impurity of the surface has been removed at ordinary temperature, without changing surface thickness and membranous quality of an oxide film of a substrate. Natural oxidation film (chemicals oxide film (Chemical-oxide)) by drugs processing if the surface of a substrate is washed using fluoric acid diluted with pure water in which dissolved oxygen was reduced A metal impurity and particle of the surface have been

removed preventing formation.

[0016]If dissolved oxygen concentration of the pure water which dilutes drugs shall be 500 ppb or less, advance of oxidation of a substrate will be prevented by diluted drugs. Before washing using drugs with which such dissolved oxygen concentration was reduced, other drug solutions may perform preliminary washing and oxide film removal for the surface of a substrate. If it uses pure water in which dissolved oxygen was reduced in rinsing a substrate after finishing such washing, formation of an oxide film will be prevented. The dissolved oxygen concentration needs to be 500 ppb or less.

[0017]It is necessary to place pure water in which a drug solution or dissolved oxygen was reduced on the occasion of washing or drugs dispensing under environment which oxygen does not dissolve into it. By making a semiconductor device to a semiconductor substrate which passed through the above processings, improvement in a yield and improvement in the characteristic can be aimed at. A semiconductor substrate and a glass substrate are included in a substrate.

[0018]

[Example]Then, the example of this invention is described based on a drawing below.

(The 1st example) Washing by this example makes it the contents to remove the metal of the surface, and the contaminant of particle, without removing the oxide film formed in the surface of a semiconductor substrate or a semiconductor layer.

[0019]First, drawing 1 (a) The natural oxidation film 2 which consists of diacid-ized silicon prepares the silicon wafer (semiconductor wafer) 1 formed in the surface so that it may be shown. The metal impurities 3, such as aluminum (aluminum), chromium (Cr), copper (Cu), iron (Fe), nickel (nickel), and manganese (Mn), were contained in the natural oxidation film 2, and carbon was contained in it, and particle has adhered to it out of the air further.

[0020]And the mixed liquor which mixed ammonia ( $\text{HN}_3$ ) water, hydrogen peroxide solution ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), and pure water with an oxygen content of about 8 ppm is supplied to a silicon wafer.

Generally this mixed liquor is called "SC-1." Since a chemicals oxide film (Chemical-oxide) will newly be simultaneously formed while the natural oxidation film 2 is removed and particle and carbon are removed if this SC-1 solution is supplied to the silicon wafer 1, the natural oxidation film 2 does not disappear seemingly. However, the metal impurity in the natural oxidation film 2 is not thoroughly removed depending on SC-1 solution.

[0021]Then, drawing 1 (b) It rinses with the ultrapure water which reduced dissolved oxygen (dissolved oxygen) so that it may be shown, the surface 2, i.e., the natural oxidation film, of the silicon wafer 1. To next, it is drawing 1 (c). The non-oxidizing detergent which has ordinary temperature or the degree of solution temperature beyond it in the silicon wafer 1 is supplied so that it may be shown. The non-oxidizing detergent dilutes and obtains non-oxidizing drugs, using as a solvent the ultrapure water which reduced the dissolved oxygen amount beforehand. In this example, dissolved oxygen concentration uses the chloride (HCl) diluted by less than concentration 0.1wt% with ultrapure water of 500 ppb or less as a non-oxidizing detergent, for example. The solution of hydrochloric acid with little the dissolved oxygen is said to below as LDO (low dissolved oxygen) (low dissolved oxygen) hydrochloric acid water (dilution hydrochloric acid).

[0022]If LDO hydrochloric acid water is supplied to the silicon wafer 1, the metal impurity 3 which is sticking to the natural oxidation film 2 of the silicon wafer 1 surface will be removed. In this case, there are very few amounts of oxygen contained in LDO hydrochloric acid water, formation of a chemicals oxide film is prevented, and change is not looked at by the thickness of the natural oxidation film 2. Next, drawing 1 (d) It rinses again with the ultrapure water which reduced dissolved oxygen concentration so that it may be shown, the surface 2, i.e., the natural oxidation film, of the silicon wafer 1.

[0023]Then, the surface of the silicon wafer 1 is dried in atmosphere with few oxygen densities. The oxygen density in the atmosphere shall be about 25 ppm, when the dissolved oxygen concentration of the used pure water is 1 ppb. In order to suppress advance of oxidation of the silicon wafer 1 surface, the permission upper limit of the dissolved oxygen concentration of the

ultrapure water used in the case of dilution of chloride or rinsing needs to be 500 ppb.

[0024]As mentioned above, the elimination result of the metal impurity 3 at the time of using the LDO hydrochloric acid water in which dissolved oxygen was reduced is shown in drawing 2.

Drawing 2 shows the extraction ratio of the metal impurity 3 from the silicon wafer 1 surface at the time of making a silicon wafer immersed for 10 minutes to the LDO hydrochloric acid water containing about 0.35 wt(s)% of chloride. When the metal impurity 3 to which it was sticking first was 80 \*\* in treatment temperature, even if it was ordinary temperature, almost all the metal impurity 3 was removed almost thoroughly.

[0025]Therefore, according to LDO hydrochloric acid water, even if hydrochloric acid concentration was ordinary temperature thinly enough, it turned out that a metal impurity is fully removable. On the other hand, in the conventional cleaning method which uses the solution of hydrochloric acid diluted with the common pure water which is not reducing the oxygen density, hydrochloric acid concentration is tens wt(s)%, and the extraction ratio of a metal impurity is low compared with the case where LDO hydrochloric acid water is moreover used at ordinary temperature.

[0026]Next, the result of having investigated change of the oxide film at the time of using LDO hydrochloric acid water is shown in drawing 3. Thickness and membraneous quality of the chemicals oxide film after rinsing this investigation after \*\*\*\*(ing) the silicon wafer 1 in SC-1 solution, and drying, The surface of the silicon wafer 1 is further immersed in the LDO hydrochloric acid water containing about 0.75 wt(s)% of chloride for 10 minutes after that, The thickness and membraneous quality of the chemicals oxide film after rinsing and drying are measured by the FT-IR-RAS (Fourier transform infrared reflection-absorption spectroscopy) method, respectively.

[0027]On the occasion of the rinsing treatment after washing by LDO hydrochloric acid water, super-\*\*\*\* which reduced dissolved oxygen to about 200 ppb or less was used, and desiccation was performed at it in the atmosphere which fully reduced oxygen. According to drawing 3, when LDO hydrochloric acid water is used, it turns out that the thickness and membraneous quality of a chemicals oxide film which were formed in the silicon wafer surface with SC-1 solution completely are not changed.

[0028]That is, the peak of LO phonon in wave number  $^{-1}$  of 1200 cm shows the membraneous quality and thickness of a natural oxidation film, and it turns out after SC-1 solution processing and LDO hydrochloric-acid-water processing that it is almost changeless. The portion of the valley of TO phonon in wave number  $^{-1}$  of 1150 cm shows the thickness of a natural oxidation film, and it turns out after SC-1 solution processing and LDO hydrochloric-acid-water processing that it is almost changeless.

[0029]The peak after the SC-1 solution processing in wave number  $^{-1}$  of 1100 cm shows the surface roughness of a natural oxidation film, and the surface roughness is canceled by LDO hydrochloric-acid-water processing. It turns out that only a metal impurity is removed, without LDO hydrochloric acid water using the ultrapure water which reduced the dissolved oxygen amount as a solvent changing the oxide film of a silicon wafer surface from these things.

[0030]LDO hydrochloric acid water using the ultrapure water which reduced the above dissolved oxygen amounts as a solvent is effective in washing of the gate oxide 4 of the MOS transistor formed in the silicon substrate 1, as shown in drawing 4. A polycrystalline silicon film is formed in the whole after washing of the gate oxide 4. The polycrystalline silicon is patterned after an impurity is introduced, and it is used as the gate electrode 5. The source layer 6 and the drain layer 7 are formed in the silicon substrate 1 of the both sides of the gate electrode 5. The numerals 8 in drawing 4 show the isolation selective oxidation film.

[0031]Next, the degree of angle of contact of the water to the surface of the silicon wafer washed with SC-1 solution and the silicon wafer surface washed with 0.35wt%LDO hydrochloric acid water is explained based on drawing 5. According to drawing 5, it turns out that the silicon wafer surface state by which the direction washed with LDO hydrochloric acid water could enlarge the degree of angle of contact of the silicon wafer surface rather than SC-1 solution washed, and LDO hydrochloric-acid-water processing was carried out by this is good.

[0032]By the way, in the stage before LDO hydrochloric acid water washes, an SPM (Sulfuric acid-hydrogen Peroxide Mixture) solution may wash instead of SC-1 solution, or it may wash in order using SC-1 solution and an SPM solution. An SPM solution is mixed liquor of sulfuric acid and hydrogen peroxide solution. Ammonia or ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4 \text{OH}$ ) which used as the solvent the ultrapure water which reduced the dissolved oxygen amount instead of is used, and it may be made to wash the surface, without removing the oxide film of a silicon wafer surface.

[ LDO hydrochloric acid water ]

(The 2nd example) This example explains the surface washing of the wafer accompanied by removal of the surface natural oxidation film.

[0033]First, drawing 6 (a) The natural oxidation film 2 which consists of diacid-ized silicon prepares the silicon wafer 1 formed in the surface so that it may be shown. Metal impurities, such as aluminum (aluminum), chromium (Cr), copper (Cu), iron (Fe), nickel (nickel), and manganese (Mn), were contained in the natural oxidation film 2, and carbon was contained in it, and particle has adhered to it further. Dissolved oxygen uses the fluoric acid (henceforth a LDOHF solution) diluted with the ultrapure water reduced by 500 ppb or less as 1st non-oxidizing detergent.

[0034]And if the 1st non-oxidizing detergent is supplied to the silicon wafer 1, the natural oxidation film 2 of the silicon wafer 1 surface will be removed, and the metal impurity 3, particle, carbon, etc. which existed in the inside and the surface of it will be removed from the silicon wafer 1 surface. Since there are very few amounts of oxygen contained in it when using a LDOHF solution as 1st non-oxidizing detergent, formation of the chemicals oxide film (Chemical-oxide) by drugs processing is prevented.

[0035]Then, drawing 6 (b) The silicon wafer 1 is rinsed with the ultrapure water which reduced dissolved oxygen so that it may be shown. To next, it is drawing 6 (c). The LDO hydrochloric acid water diluted with the ultrapure water in which dissolved oxygen was reduced beforehand is used as 2nd non-oxidizing detergent, and the surface of the silicon wafer 1 is washed so that it may be shown.

[0036]If the silicon wafer 1 is immersed [ hydrochloric acid water / LDO ] in LDO hydrochloric acid water, when the metal impurity 3 remains on the silicon wafer 1 surface, the metal impurity 3 is removed. In this case, there are very few amounts of oxygen contained in LDO hydrochloric acid water, and growth of a chemicals oxide film is prevented. Next, drawing 6 (d) The surface of the silicon wafer 1 is rinsed with the ultrapure water which reduced dissolved oxygen so that it may be shown.

[0037]Then, the silicon wafer 1 is dried in atmosphere with few oxygen densities. In order to suppress growth of the oxide film in the silicon wafer 1 surface, the permission upper limit of the dissolved oxygen concentration in the ultrapure water used for dilution of fluoric acid, dilution of chloride, and rinsing needs to be 500 ppb. By the way, when pure water with a dissolved oxygen amount of 8 ppm removes the natural oxidation film 2 of the silicon wafer 1 surface using the fluoric acid (a HDOHF solution is told to below) diluted to 0.5wt%, About each when ultrapure water with a dissolved oxygen amount of 1 ppb removes the natural oxidation film 2 of the silicon wafer 1 surface using the fluoric acid (LDOHF solution) diluted to 0.5wt%, the metal impurity extraction ratio in ordinary temperature was investigated.

[0038]As a result, as shown in drawing 7, it turned out that a metal impurity extraction ratio becomes large in the way with few dissolved oxygen amounts of the ultrapure water which dilutes fluoric acid. That is, in the direction of the fluoric acid water diluted with 1-ppb ultrapure water, the removing effect of the metal impurity surpassed. Immersion time of the silicon wafer 1 in a HDOHF solution and a LDOHF solution was made into 5 minutes, and the solution temperature was made [ both ] into ordinary temperature.

[0039]However, by immersing a silicon wafer in the LDO hydrochloric acid water of hypoxia concentration for 10 minutes after that, the metal impurity which remained in the silicon wafer surface after washing by a HDOHF solution was thoroughly removed except aluminum, as shown in the left-hand side of drawing 8. It turns out that the aluminum is also removed 99.8%. The chemicals oxide film formed in the silicon wafer surface with the HDOHF solution existed without



changing membrane quality and thickness.

[0040]From the first, after using a LDOHF solution, even if it performed washing by the LDO hydrochloric acid water of hypoxia concentration, the state where there was no metal impurity in a silicon wafer surface was maintained, and, moreover, an oxide did not grow up to be the surface. Therefore, in order to remove the metal impurity of a silicon wafer surface using a LDOHF solution, the washing processing by LDO hydrochloric acid water may be omitted.

[0041]In the above-mentioned explanation, after washing a silicon wafer using a LDOHF solution, LDO hydrochloric acid water is washing the silicon wafer. However, the same effect is acquired even if it uses the non-oxidizing washing solution with which dissolved oxygen concentration diluted the fluid which mixed fluoric acid and chloride with ultrapure water of 500 ppb or less. A dissolved oxygen amount may use the ammonium fluoride ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) diluted with ultrapure water of 500 ppb or less as a non-oxidizing washing solution instead of the LDOHF solution currently used in this example.

[0042]Next, a difference of the degree of angle of contact of the silicon wafer surface in washing processing of the above-mentioned experiment is explained. As for the degree of angle of contact of a silicon wafer surface, according to drawing 5, the direction of the fluoric acid (LDOHF) diluted with the ultrapure water which contains dissolved oxygen by the concentration of 1 ppb rather than the case where the fluoric acid (HDOHF) diluted with the pure water whose dissolved oxygen concentration is 8 ppm washes became large.

[0043]When the case where the case where a HDOHF solution is used, and a LDOHF solution were used as pretreatment of washing by the chloride diluted with the ultrapure water which reduced dissolved oxygen concentration was compared according to drawing 5, those who use a LDOHF solution were able to enlarge the degree of angle of contact of the silicon wafer surface. Since it is shown that BEASHIRIKON is mostly exposed on the surface of a silicon wafer, that an angle of contact is large, Those who use a LDOHF solution can remove a natural oxidation film from a HDOHF solution more, and a metal impurity can be removed, without making a natural oxidation film form in a silicon wafer again.

(A 3rd embodiment) At a 1st embodiment, substrate washing at the time of using LDO hydrochloric acid water was explained, and a 2nd embodiment explained substrate washing at the time of using LDOHF. According to this embodiment, the pure water of dissolved oxygen of 500 ppb or less gives and explains the example which diluted the mixed liquor of chloride and fluoric acid.

[0044]First, drawing 9 (a) The silicon wafer 1 in which the natural oxidation film 2 was formed in the field (100) is prepared so that it may be shown. Metal impurities, such as aluminum (aluminum), chromium (Cr), copper (Cu), iron (Fe), nickel (nickel), and manganese (Mn), were contained in the natural oxidation film 2, and carbon was contained in it, and particle has adhered to it further. And dissolved oxygen uses the mixed solution (henceforth LDO2 liquid mixing medicine) of the fluoric acid diluted with the ultrapure water (LDO water) reduced by 500 ppb or less, and chloride as a non-oxidizing detergent. it is under [ LDO2 liquid mixing medicine ] setting -- fluoric acid concentration -- 0.1wt% and chloride -- 0.35wt% -- it is contained.

[0045]And if LDO2 liquid mixing medicine is supplied to the silicon wafer 1, the natural oxidation film 2 of the silicon wafer 1 surface will be removed, and the metal impurity 3, particle, carbon, etc. which existed in the inside and the surface of it will be removed from the silicon wafer 1 surface. Since there are very few amounts of oxygen contained in the LDO2 liquid mixing medicine, the chemicals oxide film (Chemical-oxide) by drugs processing is not formed.

[0046]After that, it is drawing 9 (b). The silicon wafer 1 is rinsed with the ultrapure water which reduced dissolved oxygen so that it may be shown. When the effect of the remove metals by the above LDO2 liquid mixing medicine was investigated, a result like drawing 10 - drawing 13 was obtained. The temperature of the LDO2 liquid mixing medicine in this case was 60 \*\*.

[0047]Drawing 10 is an experimental result at the time of removing the metal of the surface of the silicon wafer 1 in which a p type impurity like boron is contained. Iron (Fe), chromium (Cr), and manganese (Mn) were removed 100% among the metal on the silicon wafer 1, as for aluminum (aluminum), nickel (nickel) was removed further 99.98% 99.99%, and copper (Cu) was

removed 99.8%. In this case, the thing with a copper low extraction ratio is because copper has an ionization tendency which is easy to combine with the hand of silicon.

[0048]The rate of remove metals when the natural oxidation film 2 is immersed into the SC-2 liquid currently used conventionally was written together to drawing 10. SC-2 is the solution which mixed concentration 36wt% of chloride, concentration 35wt% of hydrogen peroxide, and the water of 8 ppm of dissolved oxygen at a rate of 1 to 1 to 5. Drawing 11 is an experimental result at the time of removing the metal of the surface of the silicon wafer 1 in which arsenic and a n type impurity like phosphorus are contained. According to drawing 11, most differences of the rate of remove metals by difference of the impurity of a p type or a n type in which the extraction ratio of the metal on the silicon wafer 1 is included in the silicon wafer 1 were not seen. It was almost the same as drawing 10.

[0049]The rate of remove metals when the natural oxidation film 2 is immersed into the SPM liquid currently conventionally used as a drug solution was written together to drawing 11. Drawing 12 is the experimental result which investigated how the rate of remove metals on the silicon wafer 1 would be different by the difference in the temperature of LDO2 liquid mixing medicine. In this experiment, LDO2 liquid mixing medicine (25 \*\* and 60 \*\*) was used.

[0050]According to drawing 12, the rate of remove metals excellent also in ordinary temperature (25 \*\*) was obtained, but it turns out that the one where temperature is higher becomes still higher still in the rate of remove metals. The rate of remove metals when the natural oxidation film 2 is immersed into the dilution fluoric acid (DHF) liquid currently conventionally used as a drug solution was written together to drawing 12. Drawing 13 is the experimental result which investigated how the difference in the temperature of LDO2 liquid mixing medicine would influence the extraction ratio of copper on the silicon wafer 1 [copper being hard to be removed]. In drawing 13, when the surface of the silicon wafer 1 was processed with the LDO2 liquid mixing medicine heated at 60 \*\*, copper has been removed 100%. And copper of the surface was removed thoroughly, without the impurity in the silicon wafer 1 being influenced by a p type and the n type. The rate of remove metals when the natural oxidation film 2 is immersed into the dilution fluoric acid (DHF) liquid currently conventionally used as a drug solution was written together to drawing 12. Even if it compared the extraction ratio of DHF of the ordinary temperature, and each copper of the LDO2 liquid mixing medicine of ordinary temperature, the direction of LDO2 liquid mixing medicine was excellent.

[0051]As mentioned above, if LDO2 liquid mixing medicine is used, a metaled extraction ratio will become high. This is because the hydrogen group of chloride combined with the hand of the silicon of the surface of the silicon wafer 1 and has prevented the reattachment of the metallic element to the silicon wafer 1 surface while a natural oxidation film is removed by fluoric acid and reoxidation is prevented by LDO water. This as a drug solution for removing the natural oxidation film 2 on the silicon wafer 1, About each at the time of using it with 25 \*\* LDO2 liquid mixing medicine, 60 \*\* LDO2 liquid mixing medicine, and DHF currently used conventionally, when the angle of contact of the silicon wafer 1 surface is investigated, it is clear also from the result as shown in drawing 14 having been obtained. According to this, it turns out that the angle of contact of the surface of the silicon wafer 1 processed by the LDO2 liquid mixing drug solution becomes very larger than the angle of contact of the surface of the silicon wafer by which DHF processing was carried out, and water repellence becomes high.

It is necessary to perform preparation and washing in (the 4th example) and time in environment which oxygen does not dissolve into ultrapure water and a drug solution at the time of preparation of a detergent and washing.

[0052]In the closed system which can replace inactive gas and oxygen gas by environment which dissolved oxygen does not dissolve, for example, It seems that a thing like inactive gas curtain is formed on a liquid chemical tub or a rinse tank, and the dissolution of oxygen is prevented by spraying inactive gas, such as nitrogen and argon, on a liquid chemical tub or a rinse tank. Next, an example of the washing station which adopted the structure of preventing the dissolution of oxygen is explained.

[0053]Drawing 15 shows the outline of the washing station of single wafer processing provided with the spinner. In the syringing room 11 of the washing station of drawing 15, the circular plate

13 by which it drives by the actuator 12 and number of rotations is controlled is attached, and semiconductor wafer W which is a candidate for washing is laid on it. The nozzle 14 for liquid supply is attached above the circular plate 13.

[0054] Liquid, such as a penetrant remover and pure water, is supplied to semiconductor wafer W on the revolving circular plate 13, and it comprises the nozzle 14 for liquid supply so that the film of liquid may be formed in the surface of the semiconductor wafer W. The nozzle 15 for gas supply is arranged around the nozzle 14 for liquid supply, and it comprises the nozzle 15 for gas supply so that a non-oxidizing gas like nitrogen or argon may blow off and the inside of the syringing room 11 may be made into hypoxia concentration.

[0055] Thereby, in the syringing room 11, the amount of oxygen is controlled so that the dissolved oxygen concentration of the solution in the syringing room 11 is not set to not less than 500 ppb according to a Henry's law. Dissolved oxygen concentration is possible for the measurement up to 0.1 ppb, and can also use concentration not more than it. The relation of the oxygen density at 25 °C and dissolved oxygen concentration by a Henry's law is shown in drawing 16. The vertical axis and the horizontal axis are expressed as the logarithmic scale.

[0056] Drawing 17 shows the outline which looked at the washing station of the batch type from the top. In the washing station of drawing 17, the semiconductor wafer which has been arranged by turns and immersed in those tubs is put into the rinse tanks 17, 19, and 21 for putting in the liquid chemical tubs 16, 18, and 20 and pure water for putting in a detergent and other drug solutions in the drying room 22 for desiccation at the last. Above the liquid chemical tub 20 put into a detergent, and its next rinse tank 21, The gas pipe 23 is arranged so that those tubs may be surrounded, two or more blow-off-gas holes are formed in the undersurface of the gas pipe 23, a non-oxidizing gas like nitrogen or argon is sprayed from the blow-off-gas hole, and non-oxidizing gas curtain is formed.

[0057] And the oxygen density of atmosphere is controlled by the atmosphere of the liquid chemical tub 20 surrounded by the non-oxidizing gas, and its next rinse tank 21 so that the dissolved oxygen concentration in a solution is not set to not less than 500 ppb according to a Henry's law. Semiconductor wafer W is stored by the basket 24. Drawing 18 shows the outline of the washing station of a one bus method.

[0058] In the washing station of drawing 18, semiconductor wafer W stored by the basket 25 is placed into the cistern 26, and the cistern 26 has the system closed at the time of washing. The liquid exhaust pipe 28 for discharging the liquid feed pipe 27 for supplying a washing solution or the pure water for rinsing and these is connected to the cistern 26. The liquid feed pipe 27 has the dual structure of the inner tube 27a and the outer tube 27b, the penetrant remover or pure water in which dissolved oxygen was reduced is supplied to the inner tube 27a, inactive gas is enclosed between the inner tube 27a and the outer tube 27b, and oxygen permeates the inner tube 27a.

[0059] The detergent and the pure water for rinsing which were supplied in the cistern 26 through the liquid feed pipe 27 by this are full of the cistern 26, and contact with the open air is prevented. At the time of washing, in the cistern 26, a washing solution or the pure water for rinsing is full, and in it, semiconductor wafer W is fixed-time-placed, and is washed or rinsed. Although the drug solution diluted with the ultrapure water which reduced the dissolved oxygen amount, or this ultrapure water is used for these devices, when using the ultrapure water which reduced other dissolved gas, or the drug solution diluted by this, the above-mentioned washing station may be used for them.

[0060] The general thing used when washing electronic parts as a drug solution is also included. The above-mentioned silicon wafer is a semiconductor substrate in which a semiconductor device is formed. The above-mentioned cleaning method may not be restricted to a silicon wafer, and may be used for washing of the glass substrate in which TFT (thin film transistor), an exposure mask, etc. are formed, and the surface washing of the film formed on the substrate.

[0061]

[Effect of the Invention] Since the washing solution which consists of non-oxidizing drugs diluted with the ultrapure water which reduced dissolved gas or dissolved oxygen, for example, chloride, and fluoric acid washed the surface of the semiconductor substrate according to this invention

as stated above, When removing the metal impurity and particle which were adsorbed on the surface of the semiconductor substrate, oxidation can not only be prevented, but low-temperature washing can remove a metal impurity and particle.

[0062] Before washing a semiconductor substrate using the drug solution in which such dissolved oxygen concentration was reduced, even if other drug solutions perform preliminary washing and oxide film removal, the same effect is acquired in the surface of a semiconductor substrate. If it uses the pure water in which dissolved oxygen was reduced in rinsing a semiconductor substrate after finishing such washing, oxidation of a semiconductor substrate surface can be prevented.

[0063] In the case of washing or drugs preparation, if the pure water in which the drug solution in which dissolved oxygen concentration was reduced, or dissolved oxygen was reduced is placed under environment which oxygen does not dissolve, reoxidation can be prevented.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-4074

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 4 1		H 0 1 L 21/304	3 4 1 M
				3 4 1 L
B 0 8 B 3/08			B 0 8 B 3/08	Z

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-59439

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月13日

(31) 優先権主張番号 特願平8-67804

(32) 優先日 平8(1996) 3月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

(72) 発明者 早見 由香

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 鈴木 美紀

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 奥井 芳子

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

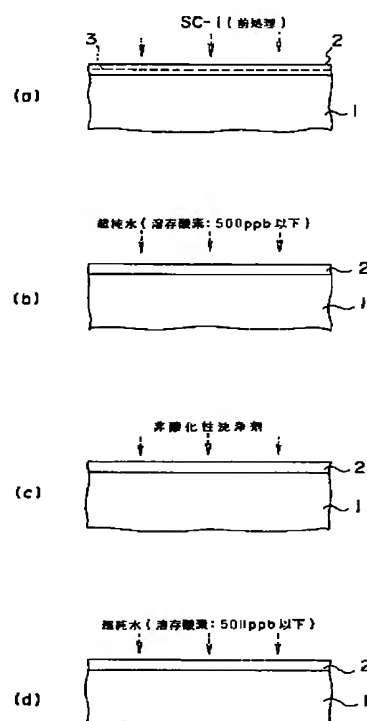
(74) 代理人 弁理士 岡本 啓三

(54) 【発明の名称】 基板又は膜の洗浄方法及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】薬液を使用して基板又は膜の表面を洗浄する方法に関し、酸化膜の成長を抑制し、しかも薬品の気化を抑制しながら薬品処理を行うこと。

【解決手段】溶存気体あるいは溶存酸素が予め低減された純水によって洗浄用薬剤を希釈した洗浄溶液を用意し、前記洗浄溶液によって半導体、ガラスなどの基板1又は膜を洗浄することを含む。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】溶存気体あるいは溶存酸素が予め低減された純水によって洗浄用薬剤を希釈した洗浄溶液を用意し、

前記洗浄溶液によって基板又は基板上の膜を洗浄することを特徴とする基板又は膜の洗浄方法。

【請求項 2】前記洗浄によって前記基板上の酸化膜を除去することを特徴とする請求項 1 記載の基板又は膜の洗浄方法。

【請求項 3】前記洗浄によって前記基板上の金属を除去することを特徴とする請求項 1 記載の基板又は膜の洗浄方法。

【請求項 4】前記洗浄溶液は、0.1 wt% 以上の濃度の塩酸を含み、常温かそれ以上の液温度を有することを特徴とする請求項 1 記載の基板洗浄方法。

【請求項 5】前記洗浄用薬剤は、塩酸、フッ酸、アンモニウム、フッ化アンモニウムのうち少なくとも 1 つを含むことを特徴とする請求項 1 記載の基板又は膜の洗浄方法。

【請求項 6】前記洗浄薬剤は塩酸とフッ酸の混合液であり、前記基板の表面には酸化膜が形成され、前記基板を前記洗浄溶液によって洗浄する際に、前記洗浄溶液によって該酸化膜を除去することを特徴とする請求項 1 記載の基板又は膜の洗浄方法。

【請求項 7】溶存酸素あるいは溶存気体が予め低減された純水によってフッ酸を希釈した第 1 の洗浄溶液で基板又はその上の膜を洗浄する工程と、溶存酸素あるいは溶存気体が予め低減された純水によって塩酸を希釈した第 2 の洗浄溶液で前記基板又は前記膜を洗浄する工程とを有することを特徴とする基板又は膜の洗浄方法。

【請求項 8】常温かそれ以上の液温度を有する第 1 の洗浄溶液を用いて基板上の酸化膜を除去し、第 2 の溶液によって前記基板の上に酸化膜が形成されることを防ぐことを特徴とする基板又は膜の洗浄方法。

【請求項 9】少なくとも前記第 2 の溶液は、0.1 wt% 以上の濃度の塩酸を含み、常温かそれ以上の温度を有することを特徴とする請求項 7 又は 8 記載の基板又は膜の洗浄方法。

【請求項 10】前記基板の表面は酸化膜によって覆われていることを特徴とする請求項 7 又は 8 記載の基板又は膜の洗浄方法。

【請求項 11】前記酸化膜は、アンモニアと過酸化水素水と純水との混合溶液によって形成された化学酸化膜であることを特徴とする請求項 10 記載の基板又は膜の洗浄方法。

【請求項 12】前記酸化膜は、前記基板が大気中の酸素と反応して形成される酸化膜であることを特徴とする請求項 10 記載の基板又は膜の洗浄方法。

【請求項 13】溶存酸素量を低減した前記純水の溶存酸素量は 500 ppb 以下であることを特徴とする請求項 1、7 又は 8 に記載の基板又は膜の洗浄方法。

【請求項 14】前記基板又は前記膜は、大気又は酸素を遮断する、あるいは強制的に大気又は酸素を排出して不活性ガスで置換する構造の洗浄用の閉鎖系内に置かれることを特徴とする請求項 1、7 又は 8 記載の基板又は膜の洗浄方法。

【請求項 15】前記基板は、半導体素子が形成されるべき半導体基板、または、ガラス基板であることを特徴とする請求項 1、7 又は 8 記載の基板又は膜の洗浄方法。

【請求項 16】請求項 1 項～第 15 項いずれかに記載の基板又は膜の洗浄方法により半導体よりなる基板を洗浄する工程と、

前記基板の上に膜を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板又は膜の洗浄方法及び半導体装置の製造方法に関し、より詳しくは、薬液を使用して基板又は膜の表面を洗浄する方法と、その洗浄方法を適用する半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】シリコン、ゲルマニウム、化合物半導体などの半導体ウェハは、半導体素子の基板として使用されている。半導体ウェハに半導体素子を作り込む場合には、その前処理として半導体ウェハの表面に付着した種々の汚染物質を除去する必要がある。また、半導体素子形成時のフォトリソグラフィに用いられるレジストの汚染物質或いは空気中からの汚染物質が、半導体基板、半導体膜又は絶縁膜中に取り込まれることがあり、素子特性の均一化や歩留りの向上のためにはそのような汚染物質を除去する必要がある。

【0003】汚染物質としては、例えばパーティクル状のもの、金属元素、有機物があり、場合によっては自然酸化膜も含まれる。そのような汚染物質を除去するために、純水によって希釈されたフッ酸のような薬液中に半導体ウェハを浸漬して半導体ウェハを洗浄している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、薬剤によって半導体膜や半導体基板の表面に形成された自然酸化膜を除去したとしても、その後に行う水洗工程或いは次の薬剤処理工程によって再び自然酸化膜が半導体膜表面や半導体基板表面に形成されるおそれがある。また、何種類もの高濃度の薬剤を高温で使用することにより、多大な排気コストが計上され、さらに環境汚染をも引き起こす原因となっている。例えば、半導体基板の表面洗浄のために、塩酸、過酸化水素水、純水を混合した混合液を 60℃～80℃の温度に加熱して使用しているが、気化した塩酸が大気を汚染する要因になる。

【0005】本発明の目的は、酸化膜の成長を抑制し、しかも薬剤の気化を抑制しながら薬品処理を行う基板又は膜の洗浄方法及び半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

(1) 上記した課題は、図 1、図 6 又は図 9 に例示するように、溶存気体あるいは溶存酸素が予め低減された純水によって洗浄用薬剤を希釈した洗浄溶液を用意し、前記洗浄溶液によって基板 1 を洗浄することを特徴とする

10

基板又は膜の洗浄方法によって解決する。  
【0007】その基板又は膜の洗浄方法において、前記洗浄によって前記基板 1 上の酸化膜 2 を除去し、又は、前記洗浄によって前記基板上の金属を除去することを特徴とする。その基板又は膜の洗浄方法において、前記洗浄溶液は、0.1 wt% 以上の濃度の塩酸を含み、常温かそれ以上の液温度を有することを特徴とする。

【0008】その半導体基板又は膜の洗浄方法において、前記洗浄用薬剤は、塩酸、フッ酸、アンモニウム、フッ化アンモニウムのうち少なくとも 1 つを含むことを

20

特徴とする。その半導体基板又は膜の洗浄方法において、前記半導体基板の表面は化学酸化膜によって覆われていないことを特徴とする。

【0009】その基板又は膜の洗浄方法において、前記洗浄薬剤は塩酸とフッ酸の混合液であり、前記基板の表面には酸化膜が形成され、前記基板を前記洗浄溶液によって洗浄する際に、前記洗浄溶液によって該酸化膜を除去することを特徴とする。

30

(2) 上記した課題は、図 6 に例示するように、溶存酸素あるいは溶存気体が予め低減された純水によってフッ酸を希釈した第 1 の洗浄溶液で基板 1 又はその表面の膜 2 を洗浄する工程と、溶存酸素あるいは溶存気体が予め低減された純水によって塩酸を希釈した第 2 の洗浄溶液で前記基板 1 又は前記膜 2 を洗浄する工程とを有することを特徴とする基板又は膜の洗浄方法によって解決する。

【0010】その基板又は膜の洗浄方法において、前記第 2 の溶液は、0.1 wt% 以上の濃度の塩酸を含み、常温かそれ以上の温度を有することを特徴とする。

40

(3) 常温かそれ以上の液温度を有する第 1 の洗浄溶液を用いて基板 1 上の酸化膜 2 を除去し、第 2 の洗浄溶液によって前記基板 1 の上に酸化膜が形成されることを防ぐことを特徴とする基板又は膜の洗浄方法によって解決する。  
【0011】その基板又は膜の洗浄方法において、前記第 2 の溶液は、0.1 wt% 以上の濃度の塩酸を含み、常温かそれ以上の温度を有することを特徴とする。上記した (1)、(2) 又は (3) の基板又は膜の洗浄方法において、前記基板の表面は酸化膜によって覆われていることを特徴とする。該酸化膜は、アンモニアと過酸化水

50

素水と純水との混合溶液によって形成された化学酸化膜であることを特徴とする。前記酸化膜は、前記半導体基板が大気中の酸素と反応して形成される酸化膜であることを特徴とする。

【0012】上記した (1)、(2) 又は (3) の基板又は膜の洗浄方法において、溶存酸素量を低減した前記純水の溶存酸素量は 500 ppb 以下であることを特徴とする。上記した (1)、(2) 又は (3) の基板又は膜の洗浄方法において、前記基板は、大気又は酸素を遮断する、あるいは強制的に大気又は酸素を排出して不活性ガスで置換する構造の洗浄用の閉鎖系内に置かれることを特徴とする。

【0013】上記した (1)、(2) 又は (3) の基板又は膜の洗浄方法において、前記基板は、半導体素子が形成される半導体基板、または、ガラス基板であることを特徴とする。

(4) 図 4 に例示するように、上記した基板又は膜の洗浄方法によって半導体よりなる基板を洗浄する工程と、前記基板の上に膜を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法によって解決する。

【0014】次に、本発明の作用について説明する。本発明によれば、溶存ガス又は溶存酸素を低減した純水によって希釈された非酸化性薬剤、例えば塩酸、フッ酸からなる洗浄溶液によって基板の表面を洗浄するようにしている。これにより、基板の表面に吸着された金属不純物を除去する際に、再酸化が防止されるだけでなく、薬剤の気化が抑えられる低温洗浄によって金属不純物が除去されることが実験により確かめられた。薬剤の気化が抑制されることは、薬剤による大気汚染を少なくすることにつながる。

【0015】例えば、溶存酸素濃度が低減された純水で希釈した塩酸を用いると、基板の表面の酸化膜の膜厚及び膜質を変えずに常温でその表面の金属不純物が除去できた。また、溶存酸素が低減された純水で希釈したフッ酸を用いて基板の表面を洗浄すると、薬剤処理による自然酸化膜（化学酸化膜 (Chemical-oxide)）の形成を防ぎながらその表面の金属不純物やパーティクルを除去できた。

【0016】薬剤を希釈するその純水の溶存酸素濃度を 500 ppb 以下にすると、希釈された薬剤によって基板の酸化の進行が防止される。そのような溶存酸素濃度が低減された薬剤を用いて洗浄する前に、基板の表面を他の薬剤溶液によって予備洗浄や酸化膜除去を行っても良い。また、そのような洗浄を終えた後に基板の水洗を行う場合には、溶存酸素が低減された純水を使用すると、酸化膜の形成が防止される。その溶存酸素濃度は 500 ppb 以下にする必要がある。

【0017】洗浄或いは薬剤調剤の際には、薬液又は溶存酸素が低減された純水を、その中に酸素が溶解しないような環境下に置く必要がある。以上のような処理を経



た半導体基板に半導体素子を作り込むことにより、歩留りの向上、特性の向上が図れる。なお、基板には半導体基板、ガラス基板を含む。

#### 【0018】

【発明の実施例】そこで、以下に本発明の実施例を図面に基いて説明する。

(第1実施例) 本実施例による洗浄は、半導体基板又は半導体層の表面に形成された酸化膜を除去せずに、その表面の金属、パーティクルの汚染物を除去することを内容としている。

【0019】まず、図1(a)に示すように、二酸化シリコンよりなる自然酸化膜2が表面に形成されたシリコンウェハ(半導体ウェハ)1を用意する。その自然酸化膜2には、アルミニウム(Al)、クロム(Cr)、銅(Cu)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)などの金属不純物3が含まれ、また、炭素が含まれ、さらに空気中からパーティクルが付着している。

【0020】そして、アンモニア( $\text{NH}_3$ )水と過酸化水素水( $\text{H}_2\text{O}_2$ )と酸素含有量約8ppmの純水とを混合した混合液をシリコンウェハに供給する。この混合液は、一般に「SC-1」と呼ばれる。このSC-1溶液をシリコンウェハ1に供給すると、自然酸化膜2が除去されてパーティクル及び炭素が除去される一方で、同時に化学酸化膜(Chemical-oxide)が新たに形成されるので、自然酸化膜2は見かけ上消滅しない。但し、自然酸化膜2内の金属不純物は、SC-1溶液によっては完全には除去されていない。

【0021】続いて、図1(b)に示すように、溶存酸素(dissolved oxygen)を低減させた超純水によってシリコンウェハ1の表面、即ち自然酸化膜2を水洗する。この後に、図1(c)に示すように、シリコンウェハ1に常温かそれ以上の液温度を有する非酸化性洗浄剤を供給する。その非酸化性洗浄剤は、予め溶存酸素量を低減した超純水を溶媒として用いて非酸化性薬剤を希釈して得たものである。この実施例では、例えば、溶存酸素濃度が500ppb以下の超純水により濃度0.1wt%以下に希釈された塩酸(HCl)を非酸化性洗浄剤として使用する。その溶存酸素の少ない塩酸溶液を以下にLDO(low dissolved oxygen)(低溶存酸素)塩酸水(dilution hydrochloric acid)という。

【0022】LDO塩酸水をシリコンウェハ1に供給すると、シリコンウェハ1表面の自然酸化膜2に吸着している金属不純物3が除去される。この場合、LDO塩酸水に含まれる酸素量が極めて少なく、化学酸化膜の形成が防止され、自然酸化膜2の膜厚に変化は見られない。次に、図1(d)に示すように、溶存酸素濃度を低減させた超純水によってシリコンウェハ1の表面、即ち自然酸化膜2を再び水洗する。

【0023】続いて、酸素濃度の少ない雰囲気中でシリコンウェハ1の表面を乾燥する。その雰囲気中の酸素濃

度は、使用した純水の溶存酸素濃度が1ppbの場合には約25ppmとする。なお、シリコンウェハ1表面の酸化の進行を抑えるためには、塩酸の希釈や水洗の際に使用する超純水の溶存酸素濃度の許容上限値を500ppbとする必要がある。

【0024】以上のように、溶存酸素が低減されたLDO塩酸水を使用した場合の金属不純物3の除去結果を図2に示す。図2は、約0.35wt%の塩酸を含むLDO塩酸水にシリコンウェハを10分間浸漬させた場合のシリコンウェハ1表面からの金属不純物3の除去率を示す。最初に吸着していた金属不純物3は、処理温度80℃であればほぼ完全に、また常温であってもほとんどの金属不純物3が除去されていた。

【0025】従って、LDO塩酸水によれば、塩酸濃度が十分に薄く且つ常温であっても十分に金属不純物が除去できることがわかった。これに対して、酸素濃度を低減していない一般的な純水により希釈された塩酸溶液を使用する従来の洗浄法では、塩酸濃度が数十wt%で、しかも常温ではLDO塩酸水を使用する場合に比べて金属不純物の除去率は低い。

【0026】次に、LDO塩酸水を使用した場合の酸化膜の変化を調査した結果を図3に示す。この調査は、シリコンウェハ1をSC-1溶液に浸漬した後に、水洗、乾燥した後の化学酸化膜の膜厚及び膜質と、その後さらにシリコンウェハ1の表面を約0.75wt%の塩酸を含むLDO塩酸水に10分間浸漬し、水洗、乾燥した後のその化学酸化膜の膜厚及び膜質とをそれぞれFT-IR・RAS(Fourier transform infrared reflection-absorption spectroscopy)法によって測定したものである。

【0027】なお、LDO塩酸水による洗浄の後の水洗処理の際には、溶存酸素を約200ppb以下に低減した超純水を使用し、また、乾燥は酸素を十分に低減した雰囲気中で行った。図3によれば、LDO塩酸水を用いると、SC-1溶液によってシリコンウェハ表面に形成された化学酸化膜の膜厚及び膜質を全く変化させないことがわかる。

【0028】即ち、波数 $1200\text{cm}^{-1}$ におけるLOフォノンのピークは自然酸化膜の膜質と膜厚を示すもので、SC-1溶液処理後とLDO塩酸水処理後では殆ど変化はないことがわかる。また、波数 $1150\text{cm}^{-1}$ におけるTOフォノンの谷の部分は自然酸化膜の膜厚を示すもので、SC-1溶液処理後とLDO塩酸水処理後では殆ど変化はないことがわかる。

【0029】さらに、波数 $1100\text{cm}^{-1}$ におけるSC-1溶液処理後のピークは自然酸化膜の表面粗さを示すもので、その表面粗さはLDO塩酸水処理によって解消している。これらのことから、溶存酸素量を低減した超純水を溶媒として用いたLDO塩酸水は、シリコンウェハ表面の酸化膜を変化させることなく金属不純物のみを除

10

20

30

40

50



去することがわかる。

【0030】以上のような溶存酸素量を低減した超純水を溶媒として用いたLDO塩酸水は、図4に示すように、シリコン基板1に形成されるMOSトランジスタのゲート酸化膜4の洗浄に有効である。そのゲート酸化膜4の洗浄の後に、全体に多結晶シリコン膜が形成される。その多結晶シリコンは、不純物が導入された後にパターニングされてゲート電極5にされる。そのゲート電極5の両側のシリコン基板1にはソース層6とドレイン層7が形成される。なお、図4中符号8は、素子分離選択酸化膜を示している。

【0031】次に、SC-1溶液により洗浄されたシリコンウェハの表面と、0.35wt% LDO塩酸水により洗浄されたシリコンウェハ表面に対する水の接触角度を図5に基づいて説明する。図5によれば、SC-1溶液で洗浄するよりも、LDO塩酸水で洗浄する方がシリコンウェハ表面の接触角度を大きくでき、これによりLDO塩酸水処理されたシリコンウェハ表面状態が良好なことがわかる。

【0032】ところで、LDO塩酸水で洗浄する前の段階で、SC-1溶液の代わりにSPM (Sulfuric acid-hydrogen Peroxide Mixture)溶液で洗浄したり、SC-1溶液とSPM溶液を順に使用して洗浄してもよい。SPM溶液は、硫酸と過酸化水素水の混合液である。また、LDO塩酸水の代わりに、溶存酸素量を低減した超純水を溶媒としたアンモニア又は水酸化アンモニウム(NH<sub>4</sub>OH)を使用して、シリコンウェハ表面の酸化膜を除去せずにその表面を洗浄するようにしてもよい。

(第2実施例) 本実施例では、表面の自然酸化膜の除去を伴ったウェハの表面洗浄について説明する。

【0033】まず、図6(a)に示すように、二酸化シリコンよりなる自然酸化膜2が表面に形成されたシリコンウェハ1を用意する。その自然酸化膜2には、アルミニウム(Al)、クロム(Cr)、銅(Cu)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)などの金属不純物が含まれ、また、炭素が含まれ、さらにパーティクルが付着している。また、溶存酸素が500ppb以下に低減された超純水により希釈されたフッ酸(以下、LDOHF溶液ともいう)を第1の非酸化性洗浄剤として使用する。

【0034】そして、第1の非酸化性洗浄剤をシリコンウェハ1に供給すると、シリコンウェハ1表面の自然酸化膜2が除去され、その中や表面に存在した金属不純物3、パーティクル、炭素などがシリコンウェハ1表面から除去される。第1の非酸化性洗浄剤としてLDOHF溶液を使用する場合には、その中に含まれる酸素量が極めて少ないので、薬剤処理による化学酸化膜(Chemical-oxide)の形成が防止される。

【0035】続いて、図6(b)に示すように、溶存酸素を低減させた超純水によってシリコンウェハ1を水洗する。この後に、図6(c)に示すように、予め溶存酸素が

低減された超純水により希釈されたLDO塩酸水を第2の非酸化性洗浄剤として使用し、シリコンウェハ1の表面を洗浄する。

【0036】LDO塩酸水をシリコンウェハ1をLDO塩酸水に浸漬すると、シリコンウェハ1表面に金属不純物3が残存している場合には、その金属不純物3は除去される。この場合、LDO塩酸水に含まれる酸素量が極めて少なく、化学酸化膜の成長が防止される。次に、図6(d)に示すように、溶存酸素を低減させた超純水によってシリコンウェハ1の表面を水洗する。

【0037】続いて、酸素濃度の少ない雰囲気中でシリコンウェハ1を乾燥する。なお、シリコンウェハ1表面での酸化膜の成長を抑えるためには、フッ酸の希釈、塩酸の希釈及び水洗に使用される超純水中の溶存酸素濃度の許容上限値を500ppbとする必要がある。ところで、溶存酸素量8ppmの純水によって0.5wt%に希釈されたフッ酸(以下に、HDOHF溶液という)を使用してシリコンウェハ1表面の自然酸化膜2を除去した場合と、溶存酸素量1ppbの超純水によって0.5wt%に希釈されたフッ酸(LDOHF溶液)を使用してシリコンウェハ1表面の自然酸化膜2を除去した場合のそれぞれについて、常温における金属不純物除去率を調べた。

【0038】その結果、図7に示すように、フッ酸を希釈する超純水の溶存酸素量が少ないほうが金属不純物除去率が大きくなることがわかった。つまり、1ppbの超純水によって希釈したフッ酸の方が、金属不純物の除去効果が優った。なお、HDOHF溶液とLDOHF溶液でのシリコンウェハ1の浸漬時間は5分とし、その溶液温度はともに常温とした。

【0039】しかし、HDOHF溶液による洗浄後にシリコンウェハ表面に残った金属不純物は、その後にシリコンウェハを低酸素濃度のLDO塩酸水に10分間浸漬することによって図8の左側に示すようにアルミニウム以外は完全に除去された。そのアルミニウムも99.8%除去されていることがわかる。また、HDOHF溶液によってシリコンウェハ表面に形成された化学酸化膜は膜質及び膜厚を変えずに存在した。

【0040】もとより、LDOHF溶液を使用した後に、低酸素濃度のLDO塩酸水による洗浄を行ってもシリコンウェハ表面には金属不純物が無い状態が維持され、しかも、その表面には酸化物が成長することはなかった。従って、LDOHF溶液を使用してシリコンウェハ表面の金属不純物を除去するためには、LDO塩酸水による洗浄処理を省略してもよい。

【0041】なお、上記した説明ではLDOHF溶液を用いてシリコンウェハを洗浄した後に、LDO塩酸水によりシリコンウェハを洗浄している。しかし、フッ酸と塩酸を混合した液体を溶存酸素濃度が500ppb以下の超純水によって希釈した非酸化洗浄液を使用しても同じ効果が得られる。また、この実施例で使用しているL

10

20

30

40

50

DOHF溶液の代わりに、溶存酸素量が500ppb以下の超純水によって希釈したフッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)を非酸化洗浄溶液として使用してもよい。

【0042】次に、上記した実験の洗浄処理におけるシリコンウェハ表面の接触角度の相違を説明する。図5によれば、溶存酸素濃度が8ppmの純水により希釈されたフッ酸(HDOHF)によって洗浄する場合よりも、溶存酸素を1ppbの濃度で含む超純水により希釈されたフッ酸(LDOHF)の方がシリコンウェハ表面の接触角度は大きくなった。

【0043】また、図5によれば、溶存酸素濃度を低減した超純水により希釈した塩酸による洗浄の前処理として、HDOHF溶液を使用する場合とLDOHF溶液を使用する場合を比べると、LDOHF溶液を使用する方がシリコンウェハ表面の接触角度を大きくできた。接触角が大きいということは、シリコンウェハの表面にベアシリコンが多く露出していることを示しているので、HDOHF溶液よりもLDOHF溶液を使用した方がより自然酸化膜を除去し、シリコンウェハに自然酸化膜を再び形成させずに金属不純物を除去することができる。

(第3実施形態)第1実施形態では、LDO塩酸水を用いた場合の基板洗浄について説明し、第2実施形態では、LDOHFを用いた場合の基板洗浄について説明した。本実施形態では、500ppb以下の溶存酸素の純水によって塩酸とフッ酸の混合液を希釈した例を挙げて説明する。

【0044】まず、図9(a)に示すように、(100)面に自然酸化膜2が形成されたシリコンウェハ1を用意する。その自然酸化膜2には、アルミニウム(Al)、クロム(Cr)、銅(Cu)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、マンガ(Mn)などの金属不純物が含まれ、また、炭素が含まれ、さらにパーティクルが付着している。そして、溶存酸素が500ppb以下に低減された超純水(LDO水)により希釈されたフッ酸と塩酸の混合溶液(以下、LDO2液混合薬品という)を非酸化性洗浄剤として使用する。そのLDO2液混合薬品中において、フッ酸濃度は0.1wt%、塩酸は0.35wt%含まれている。

【0045】そして、LDO2液混合薬品をシリコンウェハ1に供給すると、シリコンウェハ1表面の自然酸化膜2が除去され、その中や表面に存在した金属不純物3、パーティクル、炭素などがシリコンウェハ1表面から除去される。そのLDO2液混合薬品に含まれる酸素量は極めて少ないので、薬剤処理による化学酸化膜(Chemical-oxide)は形成されない。

【0046】その後、図9(b)に示すように、溶存酸素を低減させた超純水によってシリコンウェハ1を水洗する。以上のようなLDO2液混合薬品による金属除去の効果を調べたところ、図10～図13のような結果が得られた。この場合のLDO2液混合薬品の温度は60℃であった。

【0047】図10は、ホウ素のようなp型不純物が含まれるシリコンウェハ1の表面の金属を除去した場合の実験結果である。シリコンウェハ1上の金属のうち鉄(Fe)、クロム(Cr)、マンガ(Mn)は100%除去され、さらに、アルミニウム(Al)は99.99%、ニッケル(Ni)は99.98%除去され、銅(Cu)は99.8%除去された。この場合、銅の除去率が低いのは、シリコンの手に結合しやすいイオン化傾向を銅が有しているからである。

10 【0048】なお、従来使用されているSC-2液中に自然酸化膜2を浸漬した場合の金属除去率を図10に併記した。SC-2は、濃度36wt%の塩酸と、濃度35wt%の過酸化水素と、溶存酸素8ppmの水とを1対1対5の割合で混合した溶液である。図11は、砒素、磷のようなn型不純物が含まれるシリコンウェハ1の表面の金属を除去した場合の実験結果である。図11によれば、シリコンウェハ1上の金属の除去率は、シリコンウェハ1に含まれるp型又はn型の不純物の相違による金属除去率の差は殆ど見られなかった。図10とほぼ同じであった。

20 【0049】なお、従来薬液として使用されているSPM液中に自然酸化膜2を浸漬した場合の金属除去率を図11に併記した。図12は、LDO2液混合薬品の温度の違いによって、シリコンウェハ1上の金属除去率がどのように相違するかを調べた実験結果である。この実験では、25℃と60℃のLDO2液混合薬品を使用した。

30 【0050】図12によれば、常温(25℃)でも優れた金属除去率が得られたが、温度が高い方がさらに金属除去率がさらに高くなるのがわかる。なお、従来薬液として使用されている希釈フッ酸(DHF)液中に自然酸化膜2を浸漬した場合の金属除去率を図12に併記した。図13は、銅が除去され難いということに着目して、LDO2液混合薬品の温度の違いが、シリコンウェハ1上の銅の除去率にどのように影響するかを調べた実験結果である。図13において、60℃に加熱したLDO2液混合薬品によりシリコンウェハ1の表面を処理すると、銅は100%除去できた。しかも、シリコンウェハ1内の不純物がp型、n型に影響されずに、その表面の銅が完全に除去された。なお、従来薬液として使用されている希釈フッ酸(DHF)液中に自然酸化膜2を浸漬した場合の金属除去率を図12に併記した。その常温のDHFと常温のLDO2液混合薬品のそれぞれの銅の除去率を比較しても、LDO2液混合薬品の方が優れていた。

40 【0051】以上のように、LDO2液混合薬品を用いると金属の除去率が高くなる。これは、フッ酸によって自然酸化膜が除去され、LDO水によって再酸化が防止されるとともに、塩酸の水素基がシリコンウェハ1の表面のシリコンの手に結合してシリコンウェハ1表面への

金属元素の再付着を防止しているからである。このことは、シリコンウェハ 1 上の自然酸化膜 2 を除去するための薬液として、25℃の LDO2 液混合薬品と、60℃の LDO2 液混合薬品と、従来使用されている DHF と使用した場合のそれぞれについて、シリコンウェハ 1 表面の接触角を調べたところ、図 14 に示すような結果が得られたことから明らかである。これによれば、LDO2 液混合薬液によって処理されたシリコンウェハ 1 の表面の接触角は、DHF 処理されたシリコンウェハの表面の接触角よりも非常に大きくなり、撥水性が高くなることがわかる。

(第 4 実施例) ところで、洗浄剤の調合時や洗浄時には、超純水中や薬液中に酸素が溶解しないような環境において調合や洗浄を行う必要がある。

【0052】溶存酸素が溶解しないような環境とは、例えば不活性ガスと酸素ガスが置換できるような閉鎖系において、窒素、アルゴンなどの不活性ガスを薬液槽や水洗槽に吹き付けることによって、薬液槽や水洗槽の上に不活性ガスカートのようなものを形成して酸素の溶解を防ぐようなものである。次に、酸素の溶解を防止する構造を採用した洗浄装置の一例を説明する。

【0053】図 15 は、スピナーを備えた枚葉式の洗浄装置の概要を示している。図 15 の洗浄装置の洗浄室 11 内には、駆動部 12 によって駆動され且つ回転数が制御される円形プレート 13 が取り付けられ、その上には洗浄対象である半導体ウェハ W が載置される。また、円形プレート 13 の上方には液供給用ノズル 14 が取り付けられている。

【0054】液供給用ノズル 14 からは、回転している円形プレート 13 上の半導体ウェハ W に洗浄液や純水などの液が供給され、その半導体ウェハ W の表面に液の薄い層を形成するように構成されている。さらに、液供給用ノズル 14 の周囲にはガス供給用ノズル 15 が配置され、そのガス供給用ノズル 15 からは、窒素やアルゴンのような非酸化性ガスが噴出して洗浄室 11 内を低酸素濃度にするように構成されている。

【0055】これにより、洗浄室 11 内には、ヘンリーの法則に従って洗浄室 11 内の溶液の溶存酸素濃度が 500ppb 以上にならないように酸素量が制御されている。なお、溶存酸素濃度は、0.1ppb までの測定は可能であり、それ以下の濃度にすることも可能である。ヘンリーの法則による 25℃における酸素濃度と溶存酸素濃度の関係は図 16 に示すようになっている。なお、縦軸、横軸は対数スケールで表示されている。

【0056】図 17 は、バッチ式の洗浄装置を上から見た概要を示している。図 17 の洗浄装置において、洗浄剤その他の薬液を入れるための薬液槽 16, 18, 20 と純水を入れるための水洗槽 17, 19, 21 とが交互に配置され、それらの槽に浸漬された半導体ウェハは、最後に乾燥のために乾燥室 22 に入れられる。また、洗

浄剤が入れられる薬液槽 20 とその隣の水洗槽 21 の上方には、それらの槽を囲むようにガス管 23 が配置され、そのガス管 23 の下面には複数のガス噴出孔が形成され、そのガス噴出孔から窒素やアルゴンのような非酸化性ガスを吹きつけて非酸化性ガスカートを形成している。

【0057】そして、その非酸化性ガスによって囲まれた薬液槽 20 とその隣の水洗槽 21 の雰囲気には、ヘンリーの法則に従って溶液中の溶存酸素濃度が 500ppb 以上にならないように雰囲気酸素濃度が制御される。なお、半導体ウェハ W は、バスケット 24 に収納される。図 18 は、ワンバス方式の洗浄装置の概要を示している。

【0058】図 18 の洗浄装置において、バスケット 25 に収納された半導体ウェハ W は液槽 26 内に置かれ、また、その液槽 26 は洗浄時には閉じられた系を有する。また、液槽 26 には、洗浄溶液又は水洗用純水を供給するための液供給管 27 とこれらを排出するための液排出管 28 が接続されている。その液供給管 27 は内管 27a と外管 27b の二重構造を有し、内管 27a には溶存酸素が低減された洗浄液又は純水が供給され、内管 27a と外管 27b の間には不活性ガスが封入されていて、酸素が内管 27a に浸透しないようになっている。

【0059】これにより液供給管 27 を通って液槽 26 内に供給された洗浄剤や水洗用純水は、液槽 26 を充滿して外気との接触が防止されている。洗浄時には、液槽 26 内には洗浄溶液又は水洗用純水が充滿され、その中で半導体ウェハ W は一定時間置かれて洗浄又は水洗される。なお、これらの装置は、溶存酸素量を減らした超純水又はこの超純水により希釈された薬液を用いているが、その他の溶存気体を減らした超純水又はこれにより希釈された薬液を使用する場合に、上記した洗浄装置を使用してもよい。

【0060】また、薬液としては電子部品を洗浄する場合に使用される一般的なものも含める。上記したシリコンウェハは、半導体素子が形成される半導体基板である。上記した洗浄方法は、シリコンウェハに限るものではなく、TF T (thin film transistor)、露光マスク等が形成されるガラス基板の洗浄や、基板の上に形成された膜の表面洗浄に用いてもよい。

【0061】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、溶存ガス又は溶存酸素を低減した超純水によって希釈された非酸化性薬剤、例えば塩酸、フッ酸からなる洗浄溶液によって半導体基板の表面を洗浄するようにしたので、半導体基板の表面に吸着された金属不純物やパーティクルを除去する際に、酸化が防止されるだけでなく、低温洗浄によって金属不純物やパーティクルを除去することができる。

【0062】そのような溶存酸素濃度が低減された薬剤

10

20

30

40

50

溶液を用いて半導体基板を洗浄する前に、半導体基板の表面を他の薬剤溶液によって予備洗浄や酸化膜除去を行っても同様な効果が得られる。また、そのような洗浄を終えた後に半導体基板の水洗を行う場合には、溶存酸素が低減された純水を使用すると、半導体基板表面の酸化を防止できる。

【0063】なお、洗浄或いは薬剤調合の際には、溶存酸素濃度が低減された薬液又は溶存酸素が低減された純水を、酸素が溶解しないような環境下に置くと、再酸化を防止できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a)～(d)は、本発明の第1実施形態の洗浄工程を示す断面図である。

【図2】図2は、本発明の第1実施形態の洗浄法によるシリコンウェハ表面の金属不純物除去率を示す。

【図3】図3は、本発明の第1実施形態の洗浄法によるシリコンウェハ表面の酸化膜の変化をFT-IRで分析した結果を示す図である。

【図4】図4は、本発明の第1実施形態をMOSトランジスタの製造工程に適用する例を示す断面図である。

【図5】図5は、本発明の実施形態と従来技術により洗浄されたシリコンウェハの接触角を示す図である。

【図6】図6(a)～(d)は、本発明の第2実施形態の洗浄工程を示す断面図である。

【図7】図7は、本発明の第2実施形態の洗浄に使用される希釈フッ酸と従来の希釈フッ酸によるそれぞれの金属不純物除去率を示すグラフである。

【図8】図8は、本発明の第2実施形態においてHDOHFによるシリコンウェハ洗浄後とLDOHFによるシリコンウェハ洗浄後に、それぞれLDO塩酸水を用いて 30 洗浄した場合の金属不純物除去率を示すグラフである。

【図9】図9(a),(b)は、本発明の第3実施形態の洗浄工程を示す断面図である。

【図10】図10は、本発明の第3実施形態において塩\*

\*酸、フッ酸及びLDO水からなる混合液によって洗浄されたp型シリコンウェハ表面と、SC-2液によって洗浄されたシリコンウェハ表面の金属不純物除去率を示すグラフである。

【図11】図11は、本発明の第3実施形態において塩酸、フッ酸及びLDO水からなる混合液によって洗浄されたp型シリコンウェハ表面と、SPM液によって洗浄されたシリコンウェハ表面の金属不純物除去率を示すグラフである。

10 【図12】図12は、本発明の第3実施形態において塩酸、フッ酸及びLDO水からなる常温の混合液と60℃の混合液によって洗浄されたp型シリコンウェハ表面と、DHF液によって洗浄されたシリコンウェハ表面の金属不純物除去率を示すグラフである。

【図13】図13は、本発明の第3実施形態において塩酸、フッ酸及びLDO水からなる常温の混合液と60℃の混合液によって洗浄されたp型シリコンウェハ表面と、DHF液によって洗浄されたシリコンウェハ表面の銅の除去率を示すグラフである。

20 【図14】図14は、本発明の第3実施形態と従来技術により洗浄されたシリコンウェハの接触角を示す図である。

【図15】図15は、本発明の洗浄方法を実施するための洗浄装置の第1例を示す概要構成図である。

【図16】図16は、雰囲気内での酸素濃度と液中の溶存酸素濃度の関係を示す図である。

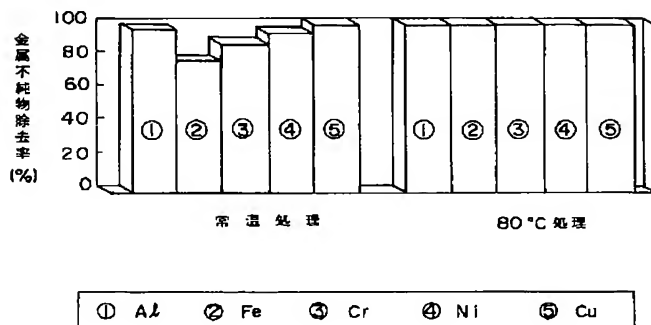
【図17】図17は、本発明の洗浄方法を実施するための洗浄装置の第2例を示す概要構成図である。

【図18】図18は、本発明の洗浄方法を実施するための洗浄装置の第3例を示す概要構成図である。

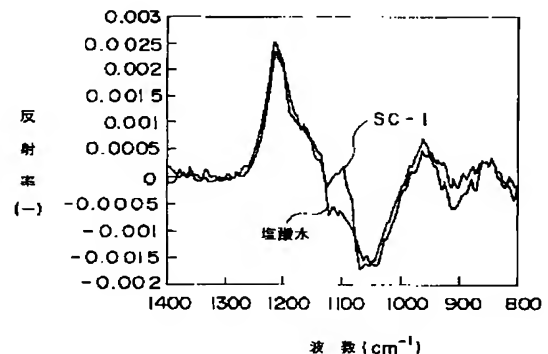
#### 【符号の説明】

- 1 シリコンウェハ（半導体基板）
- 2 自然酸化膜
- 3 金属不純物

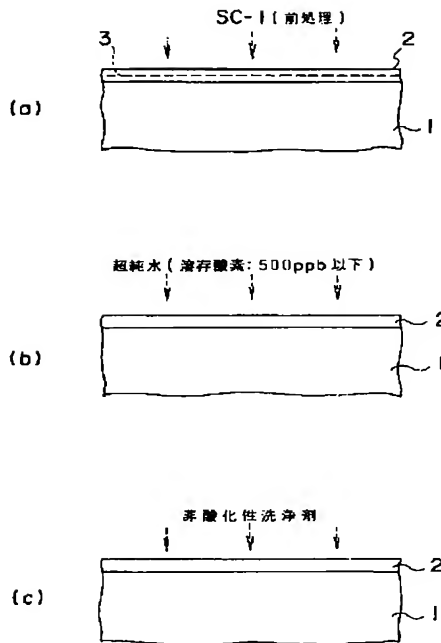
【図2】



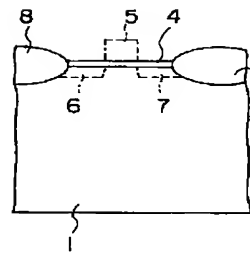
【図3】



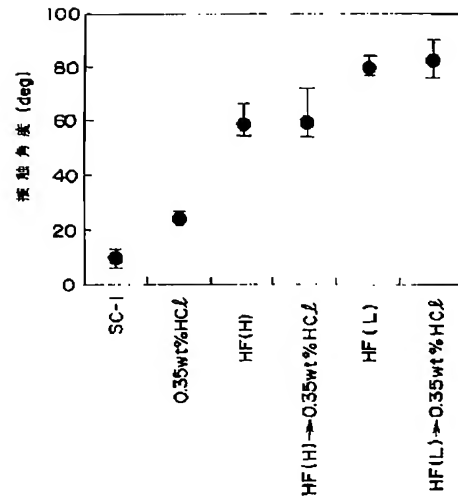
【図1】



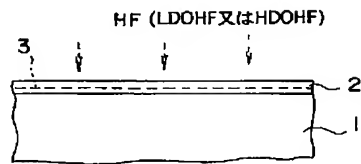
【図4】



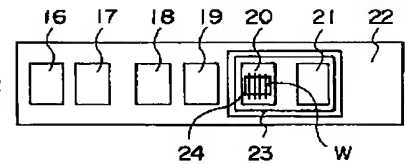
【図5】



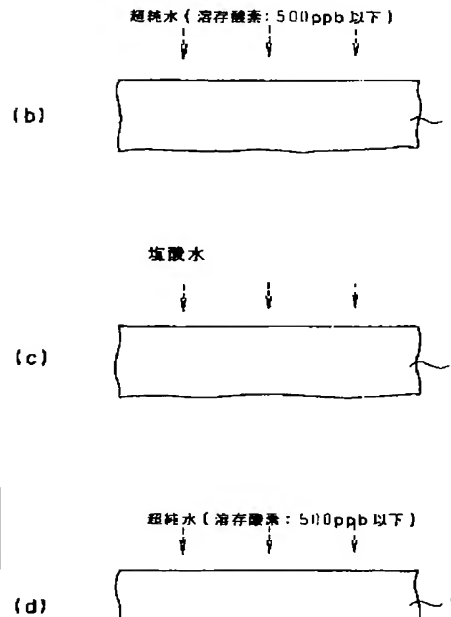
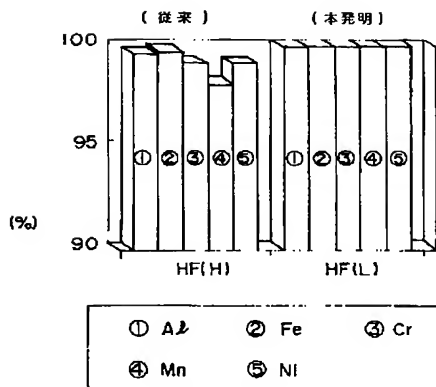
【図6】



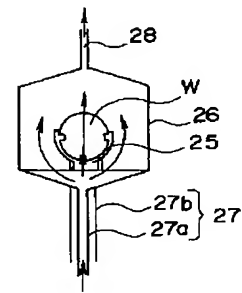
【図17】



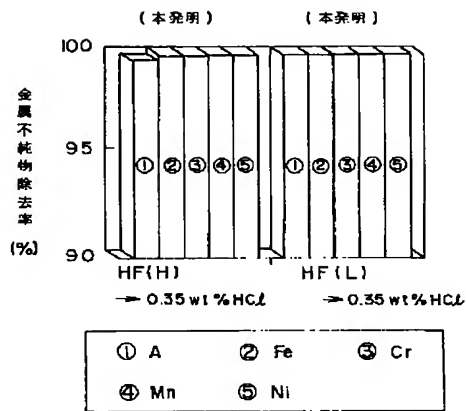
【図7】



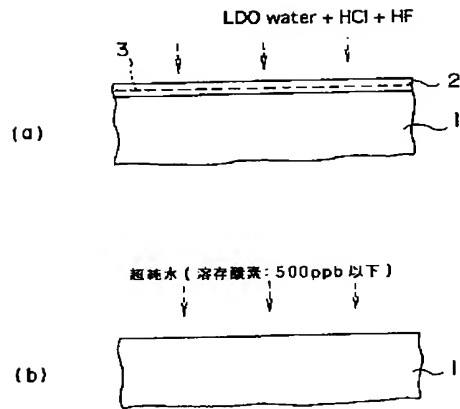
【図18】



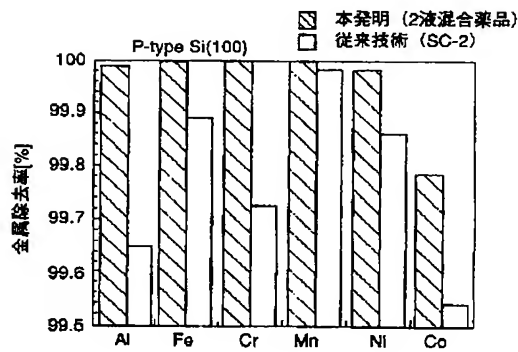
【図8】



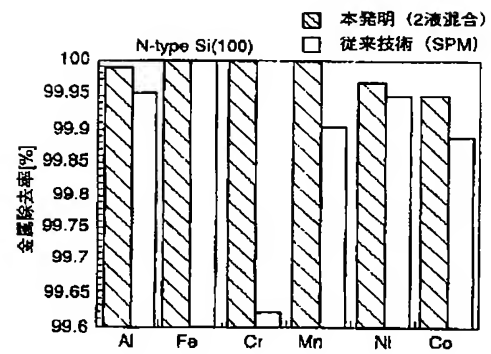
【図9】



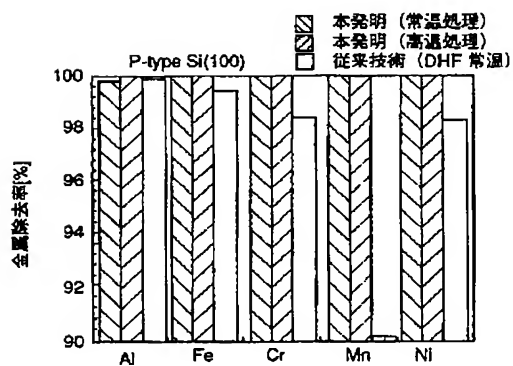
【図10】



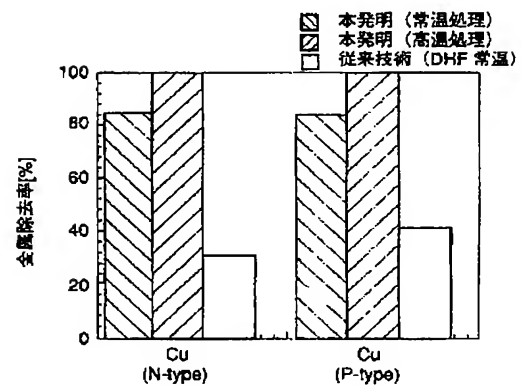
【図11】



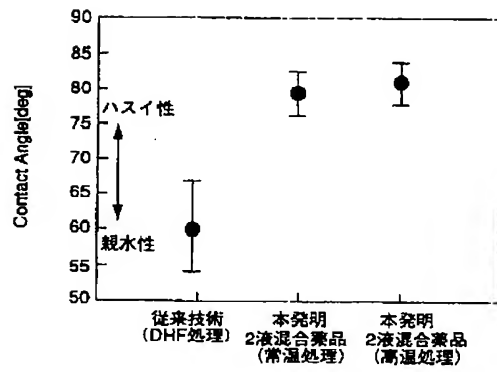
【図12】



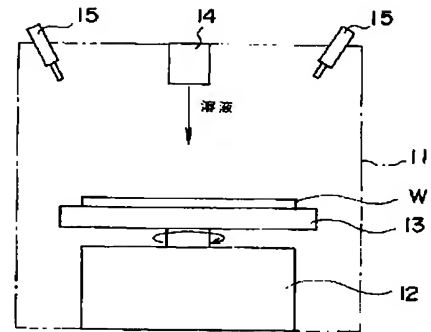
【図13】



【図14】



【図15】



【図16】

